

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭58-53988

⑤ Int.Cl.<sup>3</sup>B 24 D 3/00  
C 04 B 39/00  
C 09 K 3/14

識別記号

庁内整理番号

6551-3C  
7106-4G  
6561-4H

⑭ 公告 昭和58年(1983)12月2日

発明の数 3

(全11頁)

1

2

## ⑭ 研摩材とその製法

⑮ 特 願 昭51-89254

⑯ 出 願 昭51(1976)7月28日

⑰ 公 開 昭52-22190

⑱ 昭52(1977)2月19日

優先権主張 ⑳ 1975年7月28日㉑ 米国(U S)㉒  
599941㉓ 1975年7月28日㉔ 米国(U S)㉕  
599942

㉖ 発 明 者 ミニヤング・リー

アメリカ合衆国ニューヨーク州ス  
ケネクタディ・ヒツコリイ・ロード  
1047番㉗ 発 明 者 ローレンス・エドワード・スザラ 15  
アメリカ合衆国ニューヨーク州ス  
コティア・チャールトン・ロード  
65番㉘ 発 明 者 ルイーズ・エマーソン・ヒブス・  
ジュニア 20アメリカ合衆国ニューヨーク州ス  
ケネクタディ・ハイランド・パー  
ク・ロード1173番㉙ 出 願 人 ゼネラル・エレクトリック・カン  
パニー 25アメリカ合衆国 12305 ニューヨ  
ーク州スケネクタディ・リバーロー  
ド1番

㉚ 代 理 人 弁理士 生沼 徳二

## ㉛ 特許請求の範囲

1 ダイヤモンド、立方晶系窒化硼素及びこれ等の混合物から成る群より選ばれた基体粒子に粗い接着性の粒状面をした被覆物を施して主に成っている研摩材粒子に於いて、前記被覆物の外側表面被膜が金属から該金属と前記基体粒子中の物質との化合物の範囲にわたる組成をしていて前記金属

と前記金属/基体粒子物質化合物との前記範囲内に入るあらゆる組成比をもつて形成されており、前記表面被膜と基体粒子との中間には前記金属と前記基体粒子中の物質との化合物の層が介在しこれによつて前記表面被膜は前記基体粒子に化学的に結合しており、そして前記被覆物は非均一からほぼ均一に至るそして不連続から連続に至る構造をなして前記基体粒子の表面積の少なくとも50%から約100%を被覆している上記研摩材粒子。

2 前記被覆物が前記金属/粒子物質化合物から成っているか、あるいは前記被覆物は少量の金属及び大半量の前記金属/粒子物質化合物から成る外側表面被膜並びに該表面被膜と基体粒子との中間に介在する前記金属と前記基体粒子物質との化合物の層から成っており、前記被覆物はかなり連続でかなり均一な微細な粒状面構造をしていて該構造内に多数のみぞ跡を互いにかかなり平行に走らせて分布させており、又前記被覆物は前記金属と前記基体粒子物質との化合物が基体粒子表面に浸透してできた軌跡により基体粒子に結合されている特許請求の範囲第1項記載の研摩材粒子。

3 前記金属がモリブデン、タングステン、チタン、ニオブ、タンタル、クロム、ジルコニウム及びこれ等の合金から選ばれる特許請求の範囲第1項又は第2項記載の研摩材粒子。

4 前記基体粒子がダイヤモンドで、前記金属と前記基体粒子の物質との前記化合物が金属炭化物である特許請求の範囲第1項乃至第3項記載の研摩材粒子。

5 前記基体粒子がCBNで、前記金属と前記基本粒子の物質との前記化合物が金属硼化物及び/又は金属窒化物である特許請求の範囲第1項乃至第4項記載の研摩材粒子。

6 (1)(a)直径約  $\frac{1}{16}$  インチ乃至約  $\frac{1}{4}$  インチの範囲のプラスチック又はエラストマ製ボールを、(b)約800℃乃至約1400℃の範囲の温度で大気圧

下に於いて分解又は還元して金属及びガス状分解生成物を生成しうる金属化合物の粒子及び(c)ダイヤモンド、CBN及びこれ等の混合物から選ばれ粒度がダイヤモンドの場合には約10ミクロン乃至2000ミクロンでCBNの場合には約10ミクロン乃至500ミクロンの範囲の基体粒子、と共にミリングして、前記金属化合物の被膜を前記基体粒子の表面上に機械的に塗りつけて前記基体粒子の表面積の少なくとも約50%から約100%を前記化合物で被覆し、(2)金属化合物で被覆された基体粒子を回収し、そして(3)前記の金属化合物で被覆された基体粒子を少なくとも約800℃から約1400℃の範囲の温度にて還元性又は不活性雰囲気中で焼成して前記金属化合物を分解又は還元して研摩材粒子を生成させる諸工程より成る研摩材粒子の製造方法。

7 前記焼成温度の範囲が約1100℃乃至1400℃である結果、前記基体粒子表面に前記金属と前記基体粒子の物質との化合物の複数の軌跡が浸透している特許請求の範囲第6項記載の方法。

8 前記のミル用のボールを先づ前記の金属化合物の粒子と共にミルにかけて金属化合物で被覆されたボールをもたらし、次いでこの金属化合物で被覆されたボールを前記基体粒子と共にミルにかけて金属化合物被膜を基体粒子上に機械的に塗りつける特許請求の範囲第6項又は第7項記載の方法。

9 (1)直径が約 $\frac{1}{16}$ インチ乃至約 $\frac{1}{4}$ インチの範囲のプラスチック又はエラストマ製のミル用ボールを準備し、(2)大気圧下約800℃乃至1400℃の範囲の温度で分解又は還元して金属及びガス状分解生成物を生成することのできる金属化合物の粒子を用意し、(3)粒度がダイヤモンドの場合には約10ミクロン～2000ミクロンそしてCBNの場合には約10ミクロン～500ミクロンの範囲の基体粒子を用意し、(4)前記ミル用ボールを前記の金属化合物粒子及び基体粒子とミリングして前記金属化合物の被膜を前記基体粒子の表面上に機械的に塗りつけて前記基体粒子の表面積の少なくとも50%から約100%を前記化合物で被覆し、(5)金属化合物で被覆された基体粒子を回収し、(6)前記の金属化合物で被覆された基本粒子を空气中

で加熱して前記金属化合物を酸化して金属酸化物とし、そして(7)こうして得られた金属酸化物で被覆された基体粒子を還元性雰囲気中にて少なくとも約800℃～1000℃の範囲の温度で焼成して前記金属酸化物を還元し研摩材粒子を生成する。研摩材粒子の被覆方法。

10 前記の金属化合物が硫化モリブデン、硫化タングステン、硫化チタン、硫化ニオブ、硫化タンタル、塩化クロム、硫化ジルコニウム及びこれ等の混合物から選ばれる特許請求の範囲第6項乃至第9項記載の方法。

11 前記基体粒子がダイヤモンドで、前記金属と前記基体粒子の物質との前記化合物が金属炭化物である特許請求の範囲第6項乃至第10項のいずれかに記載の方法。

12 前記基体粒子がCBNで、前記金属と前記基体粒子の物質との前記化合物が金属硼化物及び／又は金属窒化物である特許請求の範囲第6項乃至第10項のいずれかに記載の方法。

#### 20 発明の詳細な説明

本発明はダイヤモンド、立方晶系窒化硼素（以後度々CBNと呼ぶことがある）及びこれ等の混合物の新規な被覆粒子に係わり又、その製造方法にも係わる。もつと特定すると、本発明はダイヤモンド及び立方晶系窒化硼素の粒子の表面を変性して研摩材として有用な新規な被覆粒子を製造することに係わる。

超硬質材料であるダイヤモンド及びCBNは金属及び非金属材料のいずれの機械加工にとつても傑出した能力を発揮する。特に、これ等は研削の面でよい性能を発揮する。しかしながら、研摩材粒子を研削具の母体又は結合系に保持することが難しく、最高の研削性能は得られない。砥石車の摩耗にとつては一部使用しただけのグリットが早めに粗雑に抜け出てしまうことがなほ大きな要因をなし、このことは特に天然にせよ合成にせよダイヤモンド粒子が研摩材として樹脂、ガラス質又は金属の結合材中に保持されているときに顕著である。

これまで、ダイヤモンド粒子の表面を変性して工具母体中の結合強度を改善せんとする方法が数多く開示されている。例えば、モリブデン又はクロムの接着性の薄膜がスパツタリング又は蒸着によつてダイヤモンド上に形成され次いで適当に熱

処理して金属炭化物を形成している。モリブデン薄膜は化学的方法並びに電着法によつてもダイヤモンド上に付着されている。しかるに、実際上は、これ等の技術には或る特殊な欠点があつて使用が妨げられている。これ等の方法は費用がかかり又大量に被覆を行うには適さない。

更に、得られる金属薄膜の厚さは薄く、得られる被膜の表面は普通極めて滑らかである。研磨材粒子を樹脂結合系内に使用せんとする場合には、化学的結合は大して期待できないから被膜を粗くして樹脂との間に機械的結合を与えるのが望ましい。更に、熱だめとして作用させ研磨材-樹脂界面に於ける最高温度を下げ重合体材料の熱劣化を遅らせるには合理的な熱容量を持った厚目の被膜が望ましい。厚い被膜は、被覆材の熱膨張がグリツトの熱膨張と十分近似していてそれ等の界面に高い応力が生ずるのを避ける限りは、研磨材にしっかりと付着させれば破断に対する靱性も増大しよう。

研磨材の機能的要件を満足するような接着性の被膜をダイヤモンド粒子上に得るには持ち前の困難が伴うから、現行の実施にあたつては、化学的又は電着的な方法で容易に沈着できる金属の厚手の被膜を使うことで妥協策をとつている。

最も普通の金属はニッケル、ニッケル-リン、又は銅である。これ等は熱だめ機能にとつてはまあまあのものであつて、注意深く制御した条件下で沈着させれば樹脂車母体に対し良好な機械的結合を与えるよう十分粗くできる。しかし、ダイヤモンド粒子の表面とこれ等金属の被膜との間には結合が生じないから研磨寿命は制限される。

更に、これ等金属被膜は、ダイヤモンドに比べ熱膨張が高く、比較的融性が低い、そしてNi-Pの場合には冶金的に安定性を欠くから、金属やガラス質の結合材系には使えない。

本発明の方法はこうして従来技術の短所を克服する被膜をばダイヤモンド又はCBN粒子上に生成させる。接着性の被膜が付着できるが、この被膜はダイヤモンドに対しては中間域又は層たる金属炭化物によつて化学的に結合されており、又CBNに対しては中間域又は層を成す硼化及び/又は窒化金属によつて化学的に結合されている。被覆金属にはモリブデン、タングステン又はこれ等の合金が含まれ、これ等金属は熱膨張がダイ

モンド及びCBNと近似しているから結合部には小さな応力しか生じない。

金属/粒子材料化合物(1種又は複数種)は被覆用金属(1種又は複数種)と基体粒子の材料物質との化合物(1種又は複数種)(即ち、ダイヤモンドなら炭化金属そしてCBNなら硼化及び/又は窒化金属)として定義される。

略述すると、ダイヤモンド、CBN及びこれ等の混合物から成る群より選ばれた基体粒子を被覆して研磨材粒子をもたらし本発明の方法は、直径が

約 $\frac{1}{16}$ インチから約 $\frac{1}{4}$ インチの範囲のプラスチック又はエラストマー製ミル用ボールを用意し、大気圧下約800℃乃至1400℃の範囲の温度で分解ないし還元が可能な金属化合物の粒子を準備し、

大きさがダイヤモンドなら約10~2000ミクロンCBNなら約10~500ミクロンの範囲の基体粒子を用意し、前記のミル用ボールと前記の金属化合物粒子及び基体粒子とをミリングして前記金属化合物の被膜を前記基体粒子の表面上に機械的に塗りつけて前記基体粒子の表面積の少なくとも50%乃至100%にわたり前記化合物で被覆し、還元性又は不活性雰囲気中にて少なくとも約800℃乃至1400℃の範囲の温度で前記の金属化合物で被覆した基体粒子を回収して金属化合物を分解又は還元し、研磨材粒子を製造することから成る。得られる研磨材粒子は本質的には粗い粒状面をした接着性の被覆物で被覆された基体粒子から成つていて、この被覆物は組成が金属から金属/粒子材料化合物(1種又は複数種)にわたりあらゆる組成比をもつて成りしかしてこの範囲内に入る前記金属と前記金属/粒子材料化合物(1種又は複数種)との混合物から成つている外側表面被膜、並びに前記表面被膜と前記基体粒子との中間にあつて前記表面被膜を前記基体粒子に化学的に結合している金属/粒子材料化合物(1種又は複数種)から構成され、前記の粒面状の被覆物是不連続であつたり連続していたりあるいは相互に連結していたりしていなかつたりして、前記基体粒子の表面積の少なくとも約50%~100%を被覆している。

本発明の方法を実施する際には、借用するミル用ボールは非金属性であり非セラミツク性であり、特に、本発明のミル用ボールはプラスチック又は

エラストマからできている。役に立つプラスチックの例はポリエチレン、ポリプロピレン及びポリスチレンである。エラストマは天然又は合成ゴムであることができる。ボールはミリング段階の間に基本粒子がボール中に切り込んでいつてボール内にとじ込められたりあるいは別にボールを砕いてしまつたりして金属化合物を基体粒子上に機械的に適当に塗りつける作用を妨げないよう十分弾性を備えているべきである。又、ミル用ボールは基体粒子を砕いたりけずり取つたりしないよう十分な弾性率を有すべきである。

本発明の方法によつて金属化合物を基体粒子の表面上に機械的に塗りつける上で有効な形状をしている限りは、ミル用ボールは種々の形状をとらう。最良の結果を得ようとするなら、ボール表面は円形をなすべきである。ボールが球状なのが好ましいが例えば円柱状をしていてもよい。ボールの直径は約 $\frac{1}{16}$ インチ〜約 $\frac{1}{4}$ インチの範囲内で

あるべきである。ミル用ボールの直径が $\frac{1}{4}$ インチよりも目立つて大きいと単位容積あたりのボールの数が不十分と成つてダイヤモンド粒子上に化合物を効果的に被覆するのに要する十分な表面積が与えられないので適当ではなく、又、 $\frac{1}{16}$ インチ未満のボール直径ではダイヤモンド粒子からの分離が難しくなりすぎてしまう。円柱形状のボールを使うときは、ボールの長さは直径の2倍より大きかつたり直径の約 $\frac{1}{2}$ より小さかつたりしてはならない。

金属化合物は粒状固体の形で使用され、この固体の大きさは1ミクロン未満から被覆するダイヤモンドの大きさまでにわたつてよい。基体粒子よりもかなり大きな金属化合物粒子では該化合物を基体粒子の表面上に機械的に適当に塗布するために十分な表面積を与えないから効果的でない。しかし、基体粒子より大きな化合物粒子でもボールミル工程での段階で碎片化するものなら使用できる。金属化合物の粒度が被覆される基体粒子の大きさの約 $\frac{1}{10}$ であるのが好ましい。

本発明の方法に使用する金属化合物は大気圧下

約800℃〜1400℃の範囲の温度でほぼ完全に分解又は還元できて金属及びガス状分解生成物(1種又は複数種)をもたらす。又、この金属化合物は層状格子化合物であつて、格子層間の剪断強度が小さいから該化合物粒子の層が本発明のボールミル工程中に機械的にこすり取られる。本発明の方法に有用な金属化合物の代表例としては、硫化モリブデン( $\text{MoS}_2$ )、硫化タングステン( $\text{WS}_2$ )、硫化チタン( $\text{TiS}_2$ )、硫化ニオブ( $\text{NbS}_2$ )、硫化タンタル( $\text{TaS}_2$ )、塩化クロム( $\text{CrCl}_3$ )及び硫化ジルコニウム( $\text{ZrS}_2$ )がある。

本発明に於ける基体粒子の第1の種類はダイヤモンド結晶であつて、これには天然及び合成即ち人工ダイヤモンドが含まれる。本発明のダイヤモンド粒子の大きさは約10〜約2000ミクロンの範囲である。

本発明の基体粒子の第2種のもはCBN粒子であつて、その大きさは約10〜約500ミクロンの範囲である。

本発明の実施では、基体粒子を砕いたりけずり取つたりしない非金属性、非セラミツク性の材料で作られた容器又はミル中でミリング又はボールミリング工程を行う。特に、容器又はミルはポリエチレンの如きプラスチック又は天然又は合成ゴムの如きエラストマで作られている。容器のミル用ボールでの充填の程度、基体粒子の量及び金属化合物の使用量は、主にボールと粒子の大きさ並びにどの程度基体粒子を金属化合物で被覆するのが望ましいかにより実験的に決定できる。一般に、基体粒子上に被覆された金属化合物の量は基体粒子の約2〜約20重量%の範囲である。最良の結果を得るには、容器の約 $\frac{2}{3}$ をミル用ボールで充填

し、それから基体粒子と金属化合物粒子を容器に加える。ミリング工程は従来通りの方法で行える。特に、慣用のボールミル装置を使つて、好ましくは基体粒子が削りとられるのを防ぐような緩やかな速度で回転することができる。化合物が基体粒子の表面上に所望程度に被覆されたら、適当な金網ふるいを使つてミル用ボール及び過剰な金属化合物粉末から、被覆された基体粒子を分離できる。

良く制御された最終製品をもたらす本発明の好ましい具体例にあつては、ミル用ボールと金属化

合物粒子が容器内に入れられ十分ミリングされてミル用ボール上に金属化合物の被膜を生成する。次いでこの金属化合物で被覆されたミル用ボールを例えば適当な金網製ふるいを使うなどして慣用の技術によつて余分な化合物粉末から分離できる。5 それから被覆されたボールを基体粒子と共にミルに入れミリングすることによつてボール上の化合物被覆物が機械的に基体粒子上に塗りつけられる。こうして、基体粒子上への金属化合物の被覆がよく制御され、例えば適当な金網製ふるいを使うなどして慣用技術によつて得られた金属化合物被覆基体粒子をミル用ボールからもつと容易に分離する。

本発明の方法は、多くの実施態様によつて本発明の被覆された基体粒子から成る研磨材粒子を生ずるよう制御でき、これ等のあらゆる実施態様では、基体粒子の表面に金属/基体粒子材料化合物が化学的に結合していて、この金属/粒子材料化合物は基体粒子材料中の原子と最初沈着された金属化合物中の金属原子との間に焼成時に固態拡散が起きて形成される。特に、ダイヤモンドを使うときには、研磨材粒子は本質的にはダイヤモンド粒子に接着性の被覆物が形成されてなり、この被覆物は外側表面被膜を含み、該表面被膜は組成があらゆる組成比をもつて金属から該金属の炭化物までに及びしかして前記組成範囲内に入る前記金属と炭化金属との混合物であり、又この被覆物には前記表面被膜とダイヤモンドとの中間に前記金属の炭化物層を含んでいて、該炭化物層が前記表面被覆をダイヤモンド表面に化学的に結合している。CBNを使うと、研磨材粒子はCBN粒子に接着性の被覆物が形成されて本質的に成り、該接着性被覆物は外側表面被膜を含み、該被膜は組成があらゆる組成比をもつて金属から該金属の硼化物及び/又は窒化物までにわたつていて前記金属と金属硼化物及び/又は窒化物を前記範囲内に含む混合物であり、又前記被覆物には前記表面被膜とCBNとの中間に前記金属の硼化物及び/又は窒化物層を含み、該中間層によつて前記表面被膜が立方晶系窒化硼素表面に化学的に結合されている。

以下、図面に基づき本発明を更に詳述する。

本発明の被覆物は粗くそして粒状の面をしている。この被覆物の構造は非均一からほぼ均一にわ

たりそして不連続から連続までにわたつて種々な態様をとりうる。被覆物が相互接続性又は連続性である程、被覆物の基体粒子表面との接触が増ししかして被覆物が削り取られる可能性が少なくなる。又、粒状面構造が均一な程削り取られる可能性が少なくなる。一般に、丸みを帯びた粒子とは対照的に、本発明の被覆物中の粒子の構造は薄片状、平坦様又は平面状をしており、普通結合されている即ち結合の起つている箇所は粒子の平面状の表面である。この被覆物は基体粒子の表面積の少なくとも50%~約100%を被覆している。

基体粒子上の被覆物、即ち、外側表面被膜と金属/粒子材料化合物の中間層とは厚さが変動でき一般には約1~100ミクロンの厚さをしている。

15 特に、金属/粒子材料化合物の中間層は透過顕微鏡試験で検知できる2オングストローム程の薄さにでき、3オングストローム又はそれ以上の厚さの場合にはX線回折分析によつて検知できる。

本発明の方法に於いては、焼成温度は約800℃から約1400℃にわたり、焼成は好ましくは金属化合物被覆物をほぼ又は完全に分解又は還元して金属及び/又は金属/粒子材料化合物の本発明の被覆物をもたらすに十分な時間にわたつて行われる。焼成温度が約1400℃より顕著に高いと役立たない。というのはこれによつて基体粒子の表面がグラフアイト化される傾向があり(CBNに対してはこのことは表面が六方晶系窒化硼素に再転換されることを意味する)研削性能に有害となつたり金属やガラス質の車結合系内への十分な保持が妨げられる恐れがあるからである。

使用する特定の焼成温度は、使われる特定の金属化合物、焼成雰囲気及び望まれる特定の種類の被覆された、即ちおおわれたまたは腐食された研磨材粒子によつて大いに左右される。一般には、35 約800℃~900℃の焼成温度で金属の外側表面被膜及び該金属表面被膜と基体粒子との中間にある金属/粒子材料化合物(1種又は複数種)の層から構成される被覆物を持つた基体粒子が生ずる。約900℃より高い温度では、外側表面被膜は金属と金属/粒子材料化合物(1種又は複数種)から成り、焼成温度の上昇と共に金属の量は減少し、外側表面被膜を金属/粒子材料化合物から完全に形成することもできる。

望まれるなら、金属化合物被覆基体粒子を空気

中で約400℃～700℃の温度にて先づ加熱して金属化合物を金属酸化物に転換し、それからこうして得られた酸化物被覆粒子を水素の如き還元性の雰囲気中で焼成して酸化物を還元して本発明の被覆物を生成することによつて、約800℃乃至約1000℃の範囲内の比較的低い焼成温度で被覆物の均一性及び連続性即ち相互接続性を顕著に増大できる。こうして得られた被覆物は普通ほぼクモの巣状又は羽毛状の相互接続構造を有し、この構造によつて基体粒子の表面に高い接着性を持つ。

本発明の方法は又、基体粒子に対して本質的な特異性を持った安定な腐食表面をもたらす可能性をも提供する。特に、約1100℃乃至1400℃の範囲の焼成温度では基体粒子の表面上にわたつて金属/粒子材料化合物又は金属及び金属/粒子材料化合物の顕著な拡散が生じこれに伴つて金属原子が基体粒子表面に浸透し即ち該表面を腐食して多くの局所的な拡散反応が生じ該表面中に金属/粒子材料化合物の軌跡が形成される結果基体粒子の外形に変化が起きる。得られた研摩材粒子は本質的には、大いに接着性で目立つて連続性の金属/粒子材料化合物の被覆物を持った粒子から成っている。しかるに、最初に比較的厚い付着物又は被覆物を形成すると、被覆物の外側表面被膜中に少量の金属が含まれることがあり、その結果こうした表面被膜は少量の金属と大半の金属/粒子材料化合物より本質的に形成されることに成る。被覆物の多く即ち少なくとも約50%は実質的に均一な微細な粒状面の形態をしていて1100℃以下の焼成温度で通常得られている被覆物よりも微細で均一であり、表面内には多数のみぞ跡が普通ほぼ均一に分布されて互いに殆んど平行をなして走っている。これ等のみぞ跡は表面内に形成された金属/粒状材料化合物の軌跡によつて被覆物が基体粒子の表面下に結合されていることを示している。この被覆物が基体粒子の表面及び表面下に共に付着されているため、基体粒子を一部破断しない限り被覆物は基体粒子から無視できないような被膜除去を受けない。基体粒子の表面を腐食し即ち表面に浸透している金属/粒子材料化合物(1種又は複数種)はX線回折分析及び顕微鏡検査分析などの技術によつて検知できる。

本発明の方法に使われる焼成雰囲気は変えられ

る、即ち水素の如き還元性の雰囲気であつてもあるいはアルゴンや真空の如き不活性な雰囲気であつてもよい。しかし、雰囲気は金属化合物被膜や基体粒子又は得られる金属及び金属/粒子材料化合物の被覆物に無視しえない有害な影響を及ぼしてはならない。一般に、金属化合物を還元し又はこれと反応して金属及び/又は金属/粒子化合物被膜及び層より成る本発明の接着性ある被覆物をもたらすのは水素の如き還元性の雰囲気である。

焼成工程は多くの方法で行うことができ、例えば、使用する最高温度によつて石英、パイコール又はアルミナセラミツク用つぼを使つて任意適当な炉中で流動床又は移動ベルトの使用によつてバツチ式又は連続的に行うことができる。本発明の方法に於いては、焼成ダイヤモンド粒子にきしたる焼結は起らない。そして最終の焼成された被覆基体粒子は自由流動性の粉末に容易に分解される。

本発明の方法は多くの利点を提供する。その一つは本発明が自動的に非常に粗い被覆物をもたらす、この被覆物がミリング工程の諸因子及び投入供給材料の相対量を制御することで粗さ及び厚さを共に変えうる点である。例えば、ミリング期間を長くし、投入供給材料の粒度を小さくして量を多くしそしてミル用ボールの大きさを小さくすると、ダイヤモンド粒子上により厚い金属化合物の被覆ができて金属及び/又は金属炭化物の焼成被覆物がより厚くなる。又、基体粒子を金属化合物の大きな粒子と小さな粒子との混合物と共に最初ミリングし基体粒子上に実質的には非均一で起伏のある沈着物又は被膜を機械的に塗りつけ焼成してこれに応じた粗い被覆物をもたらすことによつて金属及び/又は金属/粒子材料化合物の非常に粗い焼成被覆物を生成しうる。別の利点としては、方法に使う装置が安価で技術的な方法制御要件が最小であることがあげられる。

本発明の被覆された即ちおおわれた基体粒子即ち研摩材粒子は例えば樹脂結合又は金属結合研削工具及びのこぎり研削工具等のあらゆる型の研削及び切削工具に使うのに適している。

以下に実施例を掲げ本発明を更に例証する。実施例中の条件は別段記述なき限り以下のとおりとする。

ミリング中又はローリング工程中、ダイヤモンド粒子がミル用ボール内に切り込んでいつて内部

13

に捕捉されたり又はミル用ボールを砕いたり削り取つたりしないよう各実施例に於けるミル用ボールは十分な弾性を持っていた。

全てのミリング又はローリングは慣用の実験室ミルにて空气中室温にて乾燥状態で行つた。

焼成はすべてセラミツク管状炉内で行つた。

#### 実施例 1

高さ約  $2\frac{3}{8}$  インチ×内径  $\frac{7}{8}$  インチの清浄なポリエチレン製ピンにポリテトラフルオロエチレン (テフロン) 球状物即ちボールを全容積の3分の2まで充填した。このボールは  $\frac{1}{4}$  インチ直径のボールと  $\frac{1}{8}$  インチ直径のボールとの混合物で  $\frac{1}{8}$  インチ直径のボールの数を  $\frac{1}{4}$  インチ直径のボールのほぼ2倍にして使つた。粒度40ミクロン未満の硫化モリブデン ( $\text{MoS}_2$ ) 粉末3gもピンに加え、ピンを閉じてから実験室ミル上で60RPMにて24時間ローリング則ちミリングにかけた。得られたボールを試験したところボールは  $\text{MoS}_2$  約0.73gで均一に被覆され、残りの  $\text{MoS}_2$  はピンの内壁に塗布されていた。この被覆されたボールを100/120メツシュ即ち粒度約125~149ミクロンの合成ダイヤモンド「MBG (Metal Bond Grinding) "Man-Made (人造)"<sup>T</sup> ダイヤモンド」2gと共に別の同じ清浄なピン中に入れ、更に粒度40ミクロン未満の  $\text{MoS}_2$  粉末0.120gを加え、それから実験室ミル上で60RPMにて24時間ローリングにかけた。それからボールと被覆されたダイヤモンドを適当な金網ふるいで分離した。化合物で被覆されたダイヤモンドの重さは2.130gだつたから、 $\text{MoS}_2$  被膜の重量は0.130gであつた。ダイヤモンド粒子表面積の約80%が  $\text{MoS}_2$  で被覆されていた。

#### 実施例 2

テフロン製ボールの直径をすべて  $\frac{1}{8}$  インチとした外は実施例1に示したと同じ方法でこの実施例を行つた。得られた  $\text{MoS}_2$  被覆のダイヤモンド粒子は実施例1で生成されたものと同じようだつた。ダイヤモンド2gに対しての  $\text{MoS}_2$  被膜の重量

14

が実施例1より少く0.082gだつた点を除けばダイヤモンド表面積の少なくとも約80%が被覆されている。

#### 実施例 3

実施例1で使つた既に  $\text{MoS}_2$  で被覆されたテフロンボールとピンを何等  $\text{MoS}_2$  粉末を追加せず本例で再使用し、ピンに加えられた100/120メツシュMBGダイヤモンド粒子2gを被覆した。ミリング時間は60RPMで40時間だつた。テフロンボールと被覆ダイヤモンドは次いで適当な金網ふるいで分離した。得られた  $\text{MoS}_2$  で被覆されたダイヤモンドは実施例1で得たものより滑らかな被膜を有しダイヤモンド粒子の表面積の少なくとも80%が被覆されていた。ダイヤモンド粒子上の全  $\text{MoS}_2$  被膜重量は0.120gだつた。

#### 実施例 4

実施例1で使つたのと同じ清浄なポリエチレンピンに全容積の3分の2まで  $\frac{1}{8}$  インチ長の軟質ゴム円柱体及び粒度40ミクロン未満の  $\text{MoS}_2$  粉末1.5gを装入した。ピンを次いで閉じ60RPMで24時間ローリングした。この時間の終了時には、 $\text{MoS}_2$  粉末のほぼ全量がゴム円柱体を被覆していてピンの内壁上には気にとめる程の粉末は残っていないようだつた。

#### 実施例 5

実施例1で使つたのと同じ清浄なポリエチレンピンに  $\frac{1}{8}$  インチ直径のテフロンボールと粒度40ミクロン未満の硫化タングステン ( $\text{WS}_2$ ) 粉末2.5gとを全容積の  $\frac{2}{3}$  まで装入した。このピンを閉じ60RPMで24時間ローリングした。この時間の終了時に試験したところ、 $\text{WS}_2$  のほぼ全量がテフロンボール上に塗りつけられピンの内壁には僅くの0.18gしか残っていないかつた。

100/120メツシュ即ち粒度約125~149ミクロンの合成ダイヤモンド粒子であるMBG "Man-Made"<sup>T</sup> ダイヤモンド2gをこのピンに加えてからこのピンを閉じ60RPMで48時間ローリングした。ほぼ滑かな  $\text{WS}_2$  被膜が得られダイヤモンド粒子表面積の少なくとも約80%を被覆していた。

実施例 1、2、3 及び 5 から得られた化合物被覆ダイヤモンド粒子の試料を表 1 に示されるよう\*

\*に種々の温度で焼成し、得られた焼成被膜を試験した。

表

1

試料 <sub>№</sub>	実施例	炉温(°C)	時 間	炉内雰囲気	X 線回折結果	焼 成 被 覆 物
1 A	1	970	30 分	H <sub>2</sub>	Mo <sub>2</sub> C、ダイヤモンド	接着性 薄片様一粒状面
1 B-1	1	550	15 分	空 気	MoO <sub>3</sub> 、ダイヤモンド	—————
1 B-2	1 B-1	800	1 時間	H <sub>2</sub>	Mo、ダイヤモンド	(第 2 図) 接着性、相互接続性、羽毛状一粒状面
1 C	1	1100	30 分	H <sub>2</sub>	Mo <sub>2</sub> C、ダイヤモンド	接着性、ほぼ連続性、微細粒状構造で溝跡が平行に分布している。
1 D	1	800	1 時間	H <sub>2</sub>	Mo <sub>2</sub> C、ダイヤモンド 痕跡 Mo	接着性、薄片様一粒状面
1 E	1	1200	15 分	H <sub>2</sub>	Mo <sub>2</sub> C、ダイヤモンド	(第 3 図) 試料 1 C と同様
3 A	3	800	1 時間	H <sub>2</sub>	—————	接着性、薄片様一粒状モリブデン金属
3 B	3	1000	30 分	H <sub>2</sub>	—————	接着性、薄片様一粒状モリブデン炭化物
5 A	5	1000	30 分	H <sub>2</sub>	W、ダイヤモンド	接着性、薄片様一粒状タングステン金属
5 B	5	800	1 時間	H <sub>2</sub>	W、ダイヤモンド 痕跡 WS <sub>2</sub>	(第 1 図) 接着性、薄片様一粒状タングステン金属
5 C	5	615	1 時間	H <sub>2</sub>	WS <sub>2</sub> 、ダイヤモンド	転換せず
5 D	5	1115	30 分	H <sub>2</sub>	W、W <sub>2</sub> C、ダイヤモンド	第 3 図と同様

試料<sub>№</sub> 5 C を除き表 1 中の試料<sub>№</sub> のすべてが本発明を例説している。特に、本発明を例証している試料<sub>№</sub> 1 A、1 D、3 A、3 B、5 A 及び 5 B は、H<sub>2</sub> のみの中で焼成したときに被膜の形態が目立つた変化をしていないことを示している。試料<sub>№</sub> 5 B で生じたタングステン金属で被覆されたダイヤモンド粒子を示す第 1 図は本発明によつて生成された薄片様—平坦種の粒状面構造を示している。試料<sub>№</sub> 1 B-1 及び 1 B-2 は Mo 被膜又は被覆物の構造が空気中で焼成して先づ MoO<sub>3</sub> へ転換し次いで H<sub>2</sub> 中で還元することによつて第 2 図に示されたより相互接続性の羽毛状構造に変性できることを例示している。試料<sub>№</sub> 1 C、1 E 及び 5 D は本発明の腐食されたダイヤモンドを例示している。特に、試料<sub>№</sub> 1 C 及び 1 E によつて例示されるように、MoS<sub>2</sub> 被膜を H<sub>2</sub> 中 1100°C 又は 1200°C で還元すると本発明の方法に従つ

てダイヤモンド表面に腐食が生ずると共に Mo が Mo<sub>2</sub>C へ完全に転化される。第 3 図は試料<sub>№</sub> 1 E で生じた焼成被覆物を示しており構造内にみぞ跡がほぼ平行をなして殆んど均一に分布した微細な粒状面の連続構造を例示している。試料<sub>№</sub> 5 D では、焼成被覆物は W 金属と W<sub>2</sub>C から成っていた。

本発明の焼成被覆物を例示する表 1 の試料<sub>№</sub> の全すべてに於いて、焼成被覆物はダイヤモンド粒子表面積の少なくとも約 70%~約 95% を被覆していて、厚さは約 1 ミクロンから 100 ミクロンの範囲だった。又、試料<sub>№</sub> 1 B-2、5 A 及び 5 B では、中間層たる金属炭化物結合層は X 線回折分析では示されていないが透過顕微鏡にて検知し得た訳だった。試料<sub>№</sub> 5 C は焼成温度が低すぎたため転化を示さなかった。

#### 実施例 6

本発明の焼成被覆物の接着力及び摩擦抵抗を測

定するため、試料 $\#1A$ 、 $1C$ 、 $5A$ 及び $5D$ からの焼成品実験試料を小さなガラスびんに入れ歯科用「揺動一バグ」(歯科用アマルガム混合用装置)を使つて5分間激しく振つた。こうした振動の後に、外側表面物質が部分的に破れ落ちたが、試験試料を顕微鏡的に検査したところダイヤモンド表面に結合した層又は被覆物は接着されたままだった。

#### 実施例 7

140/170メツシユ即ち粒度105~88ミクロンの合成ダイヤモンド粒子を使つた。

殆んど実施例5に示されたようにして、ダイヤモンド粒子の一部を硫化タングステン( $WS_2$ )の被膜で被覆した。 $WS_2$ で被覆されたダイヤモンド粒子を水素雰囲気中で1時間1100℃にて焼成して炭化タングステン( $W_2C$ )の焼成被覆物をもたらした。

ダイヤモンドの別の部分を殆んど実施例5に示したようにして $WS_2$ の被膜で被覆した。得られた $WS_2$ で被覆されたダイヤモンド粒子を水素雰囲気中で1時間1020℃にて焼成しタングステンの焼成被膜を得た。

被覆していないダイヤモンドの第3の部分に対照試料として使つた。

56重量%の量のニッケルをこれ等ダイヤモンド粒子の全ての上に沈着させた。

乾燥研削条件は次のとおりだった。

研削車スピード	25 M/分
テーブルスピード	1.5 M/分
加工物への車の送り	0.064 mm
材 料	焼結炭化タングステン コーコバルト

研削結果を表2に示す。

表 2

送り0.064 mmでの試験結果。

	研削比率
$W_2C$ 被覆ダイヤモンド	33.8
W被覆ダイヤモンド	33.1
対照試料	24.8
送り0.076 mmでの試験結果。	
	研削比率
$W_2C$ 被覆ダイヤモンド	22.4

#### W被覆ダイヤモンド

22.3

#### 対照試料

18.4

ここに、研削比率とは加工片から除去された材料の容積の研削工程に使われた研削工具の容積に対する比率である。明らかなように、研削比率が高い程、特定の研削車の研削特性がよいことになる。表2は本発明によつて作られた被覆ダイヤモンド粒子に対し高い研削比率を示している。

#### 実施例 8

高さ約 $2\frac{3}{8}$ インチ内径 $\frac{7}{8}$ インチの清浄なポリエチレンピンに直径 $\frac{1}{8}$ インチのポリテトラフルオロ

エチレン(テフロン)球即ちボールを全容積の $\frac{2}{3}$ まで装入した。粒度40ミクロン未満の硫化タングステン( $WS_2$ )1.239gもピンに加えてから、ピンを閉じ実験室ミル上で60 RPMにて3時間ローリング即ちミリングした。得られたボールを試験すると、ボールは約0.892gの $WS_2$ で均一に被覆され、残りの $WS_2$ はピンの内壁上に被覆されていた。こうして被覆されたボールを、100/120メツシユ即ち約125~149ミクロンの粒度のCBN1.116gと共に、別の同様な清浄なビンに入れ、実験室用ミル上にて60 RPMで19時間ローリングした。ボールと被覆されたCBN粒子とを次いで適当な金網ふるいによつて分離した。化合物で被覆されたCBN粒子の重量は1.415gであり $WS_2$ 被膜の重量は0.299gであつた。CBN粒子表面積の約100%が $WS_2$ で被覆されておりこれを第5図に示す。

#### 実施例 9

実施例8の $WS_2$ で被覆されたCBN粒子を水素雰囲気中で1040℃の温度で1時間焼成した。得られた焼成粒子は第6図に示されるように非常に接着性でほぼ連続の粗い粒状面をした被膜又は被覆物を有していた。被覆物の粒状面構造は薄片様の特性をし殆んど均一な微細粒度を有し、焼成被覆粒子のX線回折分析によればCBN粒子上の被覆物又は被膜はタングステン金属であつた。又、中間層である金属硼化物及び/又は窒化物結合層はX線回折分析によつては示されていないが透過顕微鏡によつて検知された訳である。

#### 実施例 10

本実施例では、タングステン金属被膜又は被覆物の接着力及び摩耗抵抗を測定するため、実施例9で生成されたタングステン金属で被覆されたCBN粒子を試験した。特に、焼成被覆粒子を小さなガラスびんに入れ、歯科用アマルガム混合用装置である歯科用“揺動バグ”を使って5分間激烈に振った。こうした振動後、顕微鏡で試験したところ、CBN粒子には劈開結晶面に沿って劈開しているものもあつたが、タングステン金属被覆物は接着したままであり、タングステン被覆物又は被膜の無視できない程の削損はなかつた。

#### 実施例 11

実施例1に使つたのと同じ清浄なポリエチレンピンに $\frac{1}{8}$ インチ長の軟質ゴム円柱体と粒度40ミ

クロン未満の $\text{MoS}_2$ 粉末1.5gとを全容積の $\frac{2}{3}$ を満たすまで装入した。次に、ピンを閉じて60RPMで24時間ローリングした。この時間の終了時に於いては、 $\text{MoS}_2$ 粉末のほぼ全量がゴム円柱体を被覆しておりピンの内壁上には気にとめる程の粉末は残っていないかつた。

本発明の被覆CBN粒子は研摩材として大いに有用である。特に、本発明によつてもたらされた

CBN粒子上の粗い粒状面をした接着性の被覆物は研削性能が顕著に改善されていて樹脂、ガラス質又は金属のようなあらゆるといし車結合系にも保持される。又、工具母体に於ける改善された結合強度は研摩材の寿命を注目に値する程延長する。図面の簡単な説明

第1図は本発明に従つて水素中800℃で $\text{WS}_2$ 被覆ダイヤモンドを焼成してできたタングステン金属で被覆されたダイヤモンドを示す顕微鏡写真(1000倍)、第2図は本発明に従つて水素中800℃で焼成して $\text{MoO}_3$ 被膜を還元した後のモリブデン金属で被覆されたダイヤモンドの顕微鏡写真(約1000倍)、第3図は本発明の方法に従つて水素中1200℃にて硫化モリブデンで被覆されたダイヤモンドを焼成して得たダイヤモンド粒子の表面の顕微鏡写真(20000倍)、第4図は被覆されていない立方晶系窒化硼素の典型的な結晶を示す顕微鏡写真(200倍)、第5図は本発明に従つて硫化タングステン被覆された立方晶系窒化硼素結晶を示す顕微鏡写真(約100倍)、そして第6図は本発明に従つて第5図の被覆された結晶を焼成して得られたタングステン被膜を示す顕微鏡写真(100倍)。

第5図



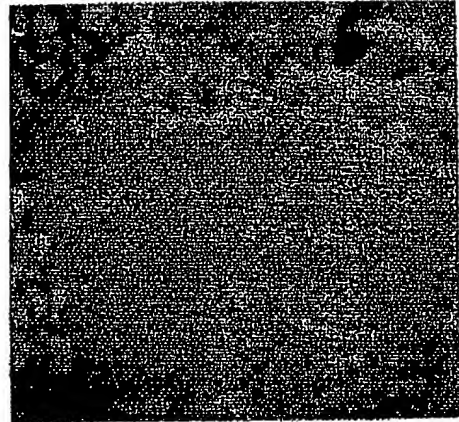
第6図



第 1 図



第 3 図



第 2 図



第 4 図



BEST AVAILABLE COPY

昭和51年特許願第89254号(特公昭58-53988号、昭58. 12. 2発行の特許公報2(3)-28〔109〕号掲載)については特許法第64条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

特許第1493103号

Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号
B 24 D 3/00	330	7712-3C
B 32 B 5/16		7016-4F
7/02		7016-4F
C 04 B 41/85		7412-4G

## 記

1 「特許請求の範囲」の項を「1 粗い接着性の複数の薄葉片からなる被覆物を有する、ダイヤモンド、立方晶系窒化硼素及びこれ等の混合物から成る群より選ばれた基体粒子からなる研磨材粒子であつて、前記被覆物はその構造が非均一から実質的に均一そして不連続から連続にまで及び、かつ、前記基体粒子の表面積の50%以上乃至約100%を被覆し、

前記被覆物は外側の表面被膜と、この表面被膜と前記基体粒子の間に介在する層とから構成されてこの表面被膜は前記基体粒子に化学的に結合しており、

前記表面被膜の組成範囲は金属から、この金属と前記基体粒子の物質との化合物(以下「金属/基体粒子物質化合物」という。)に及び、この範囲内において前記金属と前記金属/基体粒子物質化合物とのあらゆる組成比をとり得、

前記層は前記金属/基体粒子物質化合物からなり、

前記金属が、約800℃乃至約1400℃の温度で大気圧下において分解又は還元して金属及びガス状分解生成物を生成しうる金属化合物に由来する、モリブデン、タングステン、チタン、ニオブ、タンタル、クロム、ジルコウム及びこれ等の合金から選ばれる研磨材粒子。

2 前記被覆物が前記金属/基体粒子物質化合物から成っているか、あるいは前記被覆物が、少量の金属及び大半量の前記金属/基体粒子物質化合物から成る外側表面被膜並びに該表面被膜と基体粒子との中間に介在する前記金属/基体粒子物質化合物の層から成っており、前記被覆物の構造は実質的に連続で実質的に均一な微細な粒状面構造をとり、該構造内に多数のみぞ跡を互いに実質的に平行に走らせて分布させており、又前記被覆物は前記金属/基体粒子物質化合物が基体粒子表面に浸透してできた軌跡により基体粒子に結合されている特許請求の範囲第1項記載の研磨材粒子。

3 前記基体粒子がダイヤモンドで、前記金属/基体粒子物質化合物が金属炭化物である特許請求の範囲第1項または第2項記載の研磨材粒子。

4 前記基体粒子がCBNで、前記金属/基体粒子物質化合物が金属硼化物及び/又は金属窒化物である特許請求の範囲第1項乃至第3項記載の研磨材粒子。

5 (イ)(a)直径約1/16インチ乃至約1/4インチの範囲のプラスチック又はエラストマ製ボールを、(b)約800℃乃至約1400℃の範囲の温度で大気圧下に於いて分解又は還元して金属及びガス状分解生成物を生成しうる金属化合物であつて、硫化モリブデン、硫化タングステン、硫化チタン、硫化ニオブ、硫化タンタル、塩化クロム、硫化ジルコニウム及びこれ等の混合物から選ばれる前記金属化合物の粒子及び(c)ダイヤモンド、CBN及びこれ等の混合物から選ばれ粒度がダイヤモンドの場合には約10ミクロン乃至2000ミクロンでCBNの場合には約10ミクロン乃至500ミクロンの範囲の基体粒子、と共にミリングして、前記金属化合物の被膜を前記基体粒子の表面上に機械的に塗りつけて前記基体粒子の表面積の少なくとも約50%から約100%を前記化合物で被覆し、(ロ)金属化合物で被覆された基体粒子を回収し、そして(イ)前記の金属化合物で被覆された基体粒子を少なくとも約800℃から約1400℃の範囲の温度にて還元性又は不活性雰囲気中で焼成して前記金属化合物を分解又は還元して研磨材粒子を生成させる諸工程より成る研磨材粒子の製造方法。

6 前記焼成温度の範囲が約1100℃乃至1400℃である結果、前記基体粒子表面に前記金属/基体粒子物質化合物の複数の軌跡が浸透している特許請求の範囲第5項記載の方法。

7 前記のミル用のボールを先づ前記の金属化合物の粒子と共にミルにかけて金属化合物で被覆されたボールをもたらし、次いでこの金属化合物で被覆されたボールを前記基体粒子と共にミルにかけて金属化合物被覆を基体粒子上に機械的に塗りつける特許請求の範囲第5項又は第6項記載の方法。

8 (i)直径が約1/16インチ乃至約1/4インチの範囲のプラスチック又はエラストマ製のミル用ボールを準備し、(ii)大気圧下約80℃乃至1400℃の範囲の温度で分解又は還元して金属及びガス状分解生成物を生成することのできる金属化合物であつて、硫化モリブデン、硫化タングステン、硫化チタン、硫化ニオブ、硫化タンタル、塩化クロム、硫化ジルコニウム及びこれ等の混合物から選ばれる前記金属化合物の粒子を用意し、(iii)粒度がダイヤモンドの場合には約10ミクロン～2000ミクロンそしてCBNの場合には約10ミクロン～500ミクロンの範囲の基体粒子を用意し、(iv)前記ミル用ボールを前記の金属化合物粒子及び基体粒子とミリングして前記金属化合物の被膜を前記基体粒子の表面上に機械的に塗りつけて前記基体粒子の表面積の少なくとも50%から約100%を前記化合物で被覆し、(v)金属化合物で被覆された基体粒子を回収し、(vi)前記の金属化合物で被覆された基体粒子を空气中で加熱して前記金属化合物を酸化して金属酸化物とし、そして(vii)こうして得られた金属酸化物で被覆された基体粒子を還元性雰囲気中にて少なくとも約800℃～1000℃の範囲の温度で焼成して前記金属酸化物を還元し研磨材粒子を生成する、研磨材粒子の被覆方法。

9 前記基体粒子がダイヤモンドで、前記金属/基体粒子物質化合物が金属炭化物である特許請求の範囲第5項乃至第8項のいずれかに記載の方法。

10 前記基体粒子がCBNで、前記金属/基体粒子物質化合物が金属硼化物及び/又は金属窒化物である特許請求の範囲第5項乃至第9項のいずれかに記載の方法。」と補正する。

2 第6欄28行「粒状面を」を「粒状面あるいは凹凸面」と補正する。

3 第20欄16行「20,000倍」を「20,000倍、当該被覆物の構造は実質的に連続かつ均一な微細な凹凸面をとり、該構造内に多数のみぞ跡を当該写真の左下から右上へ対角線方向に互いに実質的に平行に走らせて分布させている」と補正する。